

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-338661
(43)Date of publication of application : 08.12.2000

(51)Int.Cl. G03F 7/023
C08L 61/06
G03F 7/039
// C08G 8/24

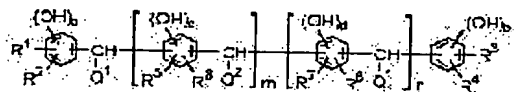
(21)Application number : 11-149821 (71)Applicant : SUMITOMO CHEM CO LTD
(22)Date of filing : 28.05.1999 (72)Inventor : TAKADA YOSHIYUKI
TOMIOKA ATSUSHI
RI SOKO

(54) POSITIVE TYPE RESIST COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To enhance resolution without considerable sacrificing other various resist performances by incorporating an alkali-soluble resin, a radiation sensitive component and a low molecular weight alkali-soluble component selected from a specified polyphenol compound and an oligomer containing the polyphenol compound and having a specified weight average molecular weight or below.

SOLUTION: The positive type resist composition contains an alkali-soluble resin, a radiation sensitive component and a low molecular weight alkali-soluble component selected from a polyphenol compound of the formula having a molecular weight of $\leq 1,000$ and an oligomer containing the polyphenol compound and having a weight average molecular weight of $\leq 1,000$. In the formula, R1-R8 are each H, an alkyl or an alkoxy, Q1 and Q2 are each H or an alkyl, (a) and (b) are each 1, 2 or 3, (c) and (d) are each 1 or 2 and (m) and (n) are each an integer of ≥ 1 .



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-338661

(P2000-338661A)

(43)公開日 平成12年12月8日(2000.12.8)

| (51)Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テマコード(参考) |
|--------------------------|-------|---------------|-----------------|
| G 0 3 F 7/023 | 5 1 1 | G 0 3 F 7/023 | 5 1 1 2 H 0 2 5 |
| C 0 8 L 61/06 | | C 0 8 L 61/06 | 4 J 0 0 2 |
| G 0 3 F 7/039 | 5 0 1 | G 0 3 F 7/039 | 5 0 1 4 J 0 3 3 |
| // C 0 8 G 8/24 | | C 0 8 G 8/24 | |

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 10 頁)

(21)出願番号 特願平11-149821

(22)出願日 平成11年5月28日(1999.5.28)

(71)出願人 000002093

住友化学工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72)発明者 高田 佳幸

大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住友化学工業株式会社内

(72)発明者 宮岡 淳

大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住友化学工業株式会社内

(74)代理人 100093285

弁理士 久保山 隆 (外2名)

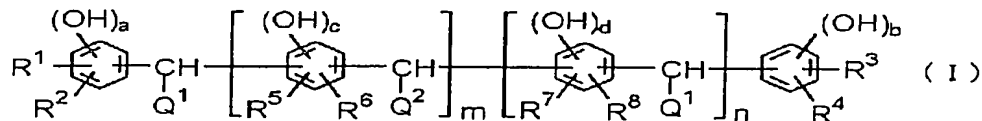
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ポジ型レジスト組成物

(57)【要約】

【課題】 解像度が一層改良されたポジ型レジスト組成物を提供する。

【解決手段】 アルカリ可溶性樹脂及び感放射線成分とともに、下式 (I)

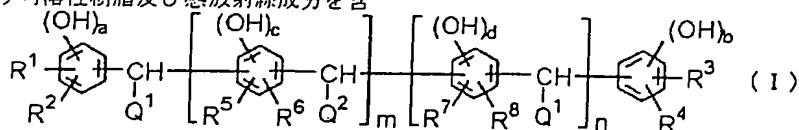


(式中、R¹ ~ R⁸ は各々独立に水素、アルキル又はアルコキシ、Q¹ 及びQ²は各々独立に水素又はアルキル、a 及びbは各々独立に1、2又は3、c 及びdは各々独立に1又は2、m及びnは各々独立に1以上の整数を、それぞれ表し、m+n個存在する各単位の構造は同一でも異なってもよい) で示される分子量1,000以

下の多価フェノール化合物及び/又はそれを含む重量平均分子量1,000以下のオリゴマーを低分子量アルカリ可溶成分(ただし、m-クレゾールのみをホルムアルデヒドで縮合させた化合物又はオリゴマーのみであることはない)として含有するポジ型感放射線性レジスト組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 アルカリ可溶性樹脂及び感放射線成分を有し、さらに、下式 (I)



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 及び R^8 は各々独立して、水素、アルキル又はアルコキシを表し、 Q^1 及び Q^2 は各々独立して、水素又はアルキルを表し、 a 及び b は各々独立して、1、2又は3を表し、 c 及び d は各々独立して、1又は2を表し、 m 及び n は各々独立して、1以上の整数を表し、 $m+n$ 個存在する各単位の構造は同一でも異なってもよい) で示される分子量 1,000 以下の多価フェノール化合物及び上記式 (I) で示される多価フェノール化合物を含む重量平均分子量 1,000 以下のオリゴマーから選ばれる低分子量アルカリ可溶成分 (ただし、当該低分子量アルカリ可溶成分が、 m -クレゾールのみをホルムアルデヒド

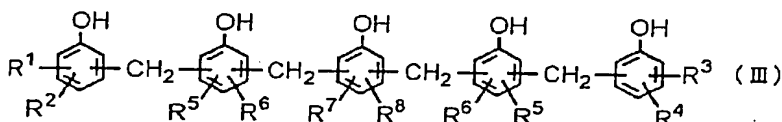
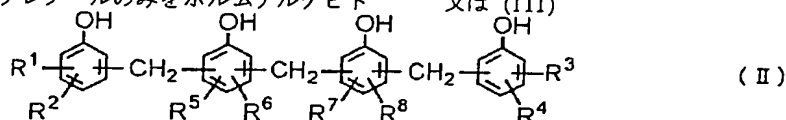
で縮合させた化合物又はオリゴマーのみであることはない) を含有することを特徴とするポジ型感放射線性レジスト組成物。

【請求項 2】 式 (I) 中の Q^1 及び Q^2 がそれぞれ水素である請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 3】 式 (I) 中の a 、 b 、 c 及び d がそれぞれ 1 である請求項 1 又は 2 に記載の組成物。

【請求項 4】 低分子量アルカリ可溶成分が、式 (I) 中の $m+n$ が 2 又は 3 である多価フェノール化合物を含有する請求項 1～3 のいずれかに記載の組成物。

【請求項 5】 低分子量アルカリ可溶成分が、下式 (II) 又は (III)



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 及び R^8 は請求項 1 に定義したとおりである) で示される 4 核体又は 5 核体多価フェノール化合物を含有する請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 6】 多価フェノール化合物が、 p -クレゾールとキシレノールをメチレンで結合した構造であり、 p -クレゾールから導かれるフェノール核を両末端に有する請求項 5 に記載の組成物。

【請求項 7】 多価フェノール化合物が、4, 4'-メチレンビス〔2-(2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-3, 6-ジメチルフェノール〕又は 2, 6-ビス〔4-ヒドロキシ-3-(2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-2, 5-ジメチルベンジル〕-4-メチルフェノールである請求項 5 に記載の組成物。

【請求項 8】 低分子量アルカリ可溶成分が、少なくとも 2 種類の単核フェノール化合物をホルムアルデヒドで縮合させたオリゴマーを含有する請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 9】 オリゴマーの原料である単核フェノール化合物が、 m -又は p -クレゾールを含有する請求項 8 に記載の組成物。

【請求項 10】 単核フェノール化合物が、 m -クレゾールと p -クレゾールである請求項 9 に記載の組成物。

【請求項 11】 単核フェノール化合物が、 m -又は p -クレゾールとキシレノールである請求項 9 に記載の組成物。

【請求項 12】 アルカリ可溶性樹脂がノボラック樹脂であつて、それをゲル浸透クロマトグラフィーで分析したときに、ポリスチレンを標準品とする分子量 1,000 以下の範囲の面積比が、未反応の原料フェノール系化合物を除く全パターン面積に対して 25% 以下のものである請求項 1～11 のいずれかに記載の組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、アルカリ可溶性樹脂及び感放射線成分を含有し、紫外線、遠紫外線 (エキシマ・レーザー等を含む)、電子線、イオンビーム、X 線等の放射線に感応して、半導体集積回路の微細加工に好適に用いられるポジ型感放射線性レジスト組成物に関する。

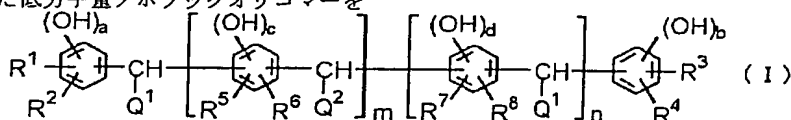
【0002】

【従来の技術】 半導体集積回路の微細加工には通常、レジスト組成物を用いたリソグラフィプロセスが採用されており、レジスト組成物のなかでもポジ型のものは、一般に解像度に優れることから、多く用いられている。ポジ型レジストは、一般にアルカリ可溶成分と感放射線

成分を含有するものである。具体的には、アルカリ可溶性のノボラック樹脂及び感放射線性のキノンジアジド化合物を含有し、アルカリ不溶性であるキノンジアジド化合物が放射線の作用により分解してカルボキシ基を生じ、アルカリ可溶性になることを利用するノボラック／キノンジアジド系のレジストが知られている。

【0003】そして、集積回路については近年、高集積化に伴う微細化が進み、サブミクロンのパターン形成が要求されるようになってきている。その結果、一層優れた解像度を示すポジ型レジスト組成物が求められている。このようなパターンの微細化に対して、酸発生剤による化学増幅作用を利用した、いわゆる化学増幅型のレジストも一部で採用されているが、ノボラック／キノンジアジド系レジストに対する需要も依然として根強い。

【0004】ノボラック／キノンジアジド系ポジ型レジストの解像度を上げるためには、感放射線性キノンジアジド化合物の量を増やすことが考えられるが、キノンジアジド化合物の量を増やしすぎると、レジストの光吸収が大きくなってプロファイルが悪化し、矩形のパターン形状が得られなくなるといった限界があった。また、特開平 1-105243 号公報などには、分別により高分子量分を多くしたノボラック樹脂に、m-クレゾールをホルムアルデヒドで縮合させた低分子量ノボラックオリゴマーを



【0008】(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 及び R^8 は各々独立して、水素、アルキル又はアルコキシを表し、 Q^1 及び Q^2 は各々独立して、水素又はアルキルを表し、 a 及び b は各々独立して、1、2又は3を表し、 c 及び d は各々独立して、1又は2を表し、 m 及び n は各々独立して、1以上の整数を表し、 $m+n$ 個存在する各単位の構造は同一でも異なってもよい)で示される分子量1,000以下の多価フェノール化合物及び上記式(1)で示される多価フェノール化合物を含む重量平均分子量1,000以下のオリゴマーから選ばれる低分子量アルカリ可溶成分(ただし、当該低分子量アルカリ可溶成分が、m-クレゾールのみをホルムアルデヒドで縮合させた化合物又はオリゴマーのみで

【0009】

【発明の実施の形態】上記式(1)において、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 及び R^8 は、それぞれ水素、アルキル又はアルコキシであり、 Q^1 及び Q^2 は、それぞれ水素又はアルキルである。ここでのアルキル及びアルコキシは、それぞれ1～5個程度の炭素原子

混合することにより、レジストの感度や耐熱性の改良を図った例が示されており(同公報の実施例5及び実施例8)、さらに特開平 2-2560 号公報や特開平 2-200253 号公報、特開平 3-259149 号公報、特開平 5-204144 号公報などには、ノボラック／キノンジアジド系のレジストにノボラック系の3核体多価フェノール化合物を配合することにより、感度や解像度などを改良することが記載されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、アルカリ可溶性樹脂及び感放射線成分を含有するポジ型レジストにおいて、他のレジスト諸性能をあまり犠牲にすることなく、解像度をより向上させることにある。研究の結果、アルカリ可溶性樹脂及び感放射線成分を含有するポジ型感放射線性レジスト組成物に、ある種の化合物を配合することにより、解像度が一層改良されることを見出し、本発明を完成した。

【0006】

【課題を解決するための手段】すなわち本発明は、アルカリ可溶性樹脂及び感放射線成分を含有し、さらに、下式(1)

【0007】

を有することができるが、アルコキシの炭素数は1～3程度で十分である。特に好ましいアルキルはメチルであり、特に好ましいアルコキシはメトキシである。 Q^1 及び Q^2 は、原料面などからすると、それぞれ水素であるのが有利である。

【0010】また式(1)において、 a 、 b 、 c 及び d は、各ベンゼン環上に位置する水酸基の数を表し、両端のベンゼン環上に位置する水酸基の数を表す a 及び b は、それぞれ1～3であることができ、中央部の複数のベンゼン環上に位置する各水酸基の数を表す c 及び d は、それぞれ1又は2であることができるが、一般には、それぞれのベンゼン環上に1個ずつの水酸基を有するのが、すなわち a 、 b 、 c 及び d がそれぞれ1であるのが有利である。

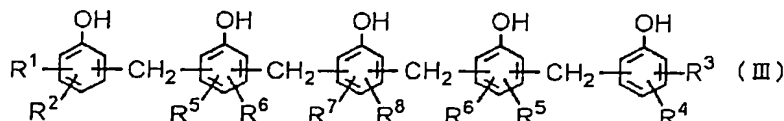
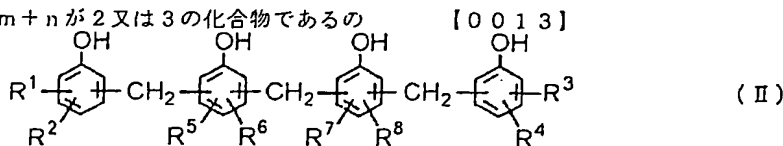
【0011】本発明では、このような式(1)で示される分子量1,000以下の多価フェノール化合物自体を低分子量アルカリ可溶成分として用いるか、又は式

(1)で示される多価フェノール化合物を含む重量平均分子量1,000以下のオリゴマーを低分子量アルカリ可溶成分として用いる。もちろん、多価フェノール化合物自体とオリゴマーとを併用することも可能である。

【0012】まず、式(1)で示される多価フェノール化合物自体を低分子量アルカリ可溶成分として用いる態

様について説明すると、この多価フェノール化合物は、ベンゼン環を4個又はそれ以上有する、すなわち4核体又はそれ以上のものでありうるが、一般には、4核体又は5核体、すなわち $m+n$ が2又は3の化合物であるの

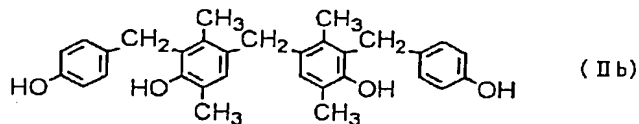
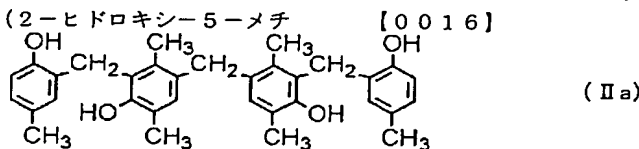
が有利である。具体的に有利な4核体及び5核体多価フェノール化合物は、それぞれ下式(II)及び(III)で表すことができる。



【0014】式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 及び R^8 は先に定義したとおりである。

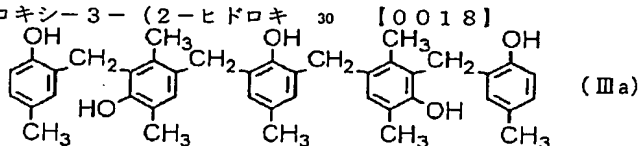
【0015】式(II)で示される4核体多価フェノール化合物には、例えば、下式(IIa)の構造を有する4、4'-メチレンビス〔2-(2-ヒドロキシ-5-メチ

ルベンジル)-3,6-ジメチルフェノール〕や、下式(IIb)の構造を有する4,4'-メチレンビス〔2-(4-ヒドロキシベンジル)-3,6-ジメチルフェノール〕などが包含される。



【0017】また、式(III)で示される5核体多価フェノール化合物には、例えば、下式(IIIa)の構造を有する2,6-ビス〔4-ヒドロキシ-3-(2-ヒドロキシ

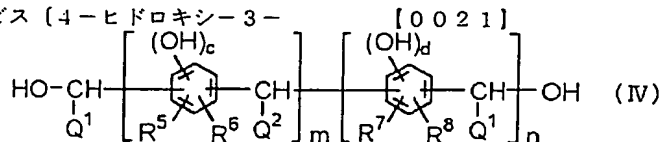
シ-5-メチルベンジル)-2,5-ジメチルベンジル〕-4-メチルフェノールなどが包含される。



【0019】なかでも、p-クレゾールから導かれるフェノール核を両末端に有する多核体フェノール化合物、とりわけ、p-クレゾールとキシレノール、特に2,5-キシレノールとをメチレンで結合した構造の化合物が有利である。上記式(IIa)の構造を有する4,4'-メチレンビス〔2-(2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-3,6-ジメチルフェノール〕や、上記式(IIIa)の構造を有する2,6-ビス〔4-ヒドロキシ-3-

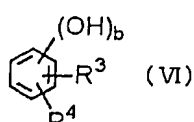
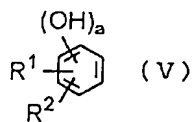
(2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-2,5-ジメチルベンジル〕-4-メチルフェノールが、このような有利な化合物に該当する。

【0020】式(I)で示される多価フェノール化合物は、例えば、特開平 6-167805 号公報や特開平 9-11409 3 号公報などの記載に準じて、以下に述べる方法により製造することができる。すなわち、下式(IV)



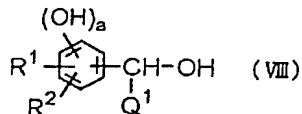
【0022】(式中、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 Q^1 、 Q^2 、 c 、 d 、 m 及び n は先に定義したとおりである)で示される2価アルコールと、下式(V)及び(VI)

【0023】



【0024】(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 a 及び b は先に定義したとおりである)で示される単核フェノール化合物とを縮合させる方法や、下式(VII)

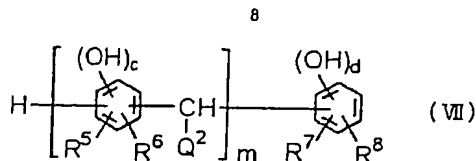
【0025】



【0028】(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 Q^1 、 a 及び b は先に定義したとおりである)で示される1価アルコールとを縮合させる方法により、式(I)で示される多価フェノール化合物を製造することができる。これらの縮合反応は通常、 p -トルエンスルホン酸や硫酸、蔞酸のような酸性触媒の存在下で行われる。

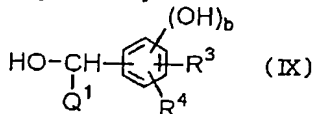
【0029】式(VII)で示される多核フェノール化合物は、市販品があればそれをそのまま用いることができるほか、例えば、単核フェノール化合物にアルデヒドを反応させ、単核フェノール化合物を順次つないでいくことによっても合成できる。出発原料となる単核フェノール化合物としては、例えば、フェノール、レゾルシノール、カテコール、クレゾール、キシレノール、2, 3, 5-トリメチルフェノール、メトキシフェノール、エチルフェノール、2-メチルレゾルシノールなどが挙げられる。これらは、式(I)で示される多価フェノール化合物の末端フェノール核に導かれる前記式(V)又は式(VI)の単核フェノール化合物ともなりうるが、その他にピロガロールのような3価フェノール化合物も、式(V)又は式(VI)に相当する単核フェノール化合物となりうる。さらに、前記式(VII)で示される多核フェノール化合物をアルデヒドと反応させれば、式(IV)で示される2価アルコールを製造することができる。前述した特開平 6-167805 号公報や特開平 9-114093 号公報に記載される各種の4核体、5核体又は6核体多価フェノール化合物が、本発明における低分子量アルカリ可溶成分として用いられうる。

【0030】次に、前記式(I)の多価フェノール化合物を含む重量平均分子量1,000以下のオリゴマーを低分子量アルカリ可溶成分として用いる態様について説明すると、このようなオリゴマーは、先に式(I)の多価フェノール化合物の出発原料として例示したような単核フェノール化合物を、蔞酸のような酸性触媒の存在下に、アルデヒド、特にホルムアルデヒドと縮合させることにより製造できる。この際の反応条件は、一般的なノボラック樹脂を製造する場合と基本的に同じであるが、酸性触媒を少なめに、例えば、単核フェノール化合物に対して0.001~0.01モル倍程度用い、反応時間を短



【0026】(式中、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 Q^2 、 c 、 d 及び m は先に定義したとおりである)で示される多核フェノール化合物と、下式(VIII)及び(IX)

【0027】



め、例えば、1~5時間程度とすることにより、低分子量のオリゴマーを得ることができる。

【0031】本発明におけるオリゴマータイプの低分子量アルカリ可溶成分としては、少なくとも2種類の単核フェノール化合物を用い、これらをホルムアルデヒドで縮合させたものが好ましい。なかでも、原料の単核フェノール化合物が m -又は p -クレゾールを含むのが有利であり、例えば、 m -クレゾールと p -クレゾールとの組合せ、 m -又は p -クレゾールと、2, 3-, 2, 5-, 3, 4-又は3, 5-キシレノールのようなキシレノールとの組合せなどが挙げられる。とりわけ好ましいものには、 p -クレゾールとキシレノール、特に2, 5-キシレノールとの組合せが包含される。

【0032】本発明のレジスト組成物は、アルカリ可溶性樹脂及び感放射線成分に加えて、以上説明したような低分子量アルカリ可溶成分を含有するものであるが、アルカリ可溶性樹脂及び感放射線成分は、この分野で一般的に用いられているものでよい。アルカリ可溶性樹脂としては、例えば、ポリビニルフェノールやノボラック樹脂などが挙げられ、特にノボラック樹脂が好適に用いられている。ノボラック樹脂は、フェノール系化合物とアルデヒドとを、酸性触媒の存在下で縮合させることにより得られる。

【0033】ノボラック樹脂の製造に用いられるフェノール系化合物としては、例えば、フェノール、 o -、 m -又は p -クレゾール、2, 3-, 2, 5-, 3, 4-又は3, 5-キシレノール、2, 3, 5-トリメチルフェノール、2-, 3-又は4-tert-ブチルフェノール、2-tert-ブチル-4-又は-5-メチルフェノール、2-, 4-又は5-メチルレゾルシノール、2-, 3-又は4-メトキシフェノール、2, 3-, 2, 5-又は3, 5-ジメトキシフェノール、2-メトキシレゾルシノール、4-tert-ブチルカテコール、2-, 3-又は4-エチルフェノール、2, 5-又は3, 5-ジエチルフェノール、2, 3, 5-トリエチルフェノール、キシレノールとヒドロキシベンズアルデヒドとの縮合により得られるポリヒドロキシトリフェニルメタン系化合物などが挙げられる。これらのフェノール系化合物は、

それぞれ単独で、又は 2 種類以上組み合わせて用いることができる。

【0034】ノボラック樹脂の製造に用いられるアルデヒドとしては、例えば、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ブチルアルデヒド、イソブチルアルデヒド、ヒパルアルデヒド及びヘキシルアルデヒドのような脂肪族アルデヒド類、シクロヘキサンアルデヒド、シクロペンタンアルデヒド及びフルフラールのような脂環式アルデヒド類、ベンズアルデヒド、*o*-, *m*-又は *p*-メチルベンズアルデヒド、*p*-エチルベンズアルデヒド、2-, 4-, 2-, 5-, 3-, 4-又は 3-, 5-ジメチルベンズアルデヒド、*o*-, *m*-又は *p*-ヒドロキシベンズアルデヒド及び *o*-, *m*-又は *p*-アニスアルデヒドのような芳香族アルデヒド類、フェニルアセトアルデヒドのような芳香脂肪族アルデヒド類などが挙げられる。これらのアルデヒド類も、それぞれ単独で、又は所望により 2 種類以上組み合わせて用いることができる。これらのアルデヒド類のなかでは、工業的に入手しやすいことから、ホルムアルデヒドが好ましく用いられる。

【0035】フェノール系化合物とアルデヒドとの縮合に用いられる酸触媒の例としては、塩酸、硫酸、過塩素酸及び燐酸のような無機酸、蟻酸、酢酸、蔞酸、トリクロロ酢酸及び *p*-トルエンスルホン酸のような有機酸、酢酸亜鉛、塩化亜鉛及び酢酸マグネシウムのような二価金属塩などが挙げられる。これらの酸触媒も、それぞれ単独で、又は 2 種類以上組み合わせて用いることができる。縮合反応は常法に従って、例えば、60~120℃の範囲の温度で 2~30 時間程度行われる。

【0036】縮合により得られるノボラック樹脂は、例えば分別などの操作を施して、低分子量分を少なくしておくのが好ましい。具体的には、ノボラック樹脂を GPC で分析したときに、分子量 1,000 以下の範囲の面積比が、未反応のフェノール系化合物を除く全パターン面積に対して 25% 以下、さらには 20% 以下となるようにしておくのが好ましい。ここでパターン面積は、254 nm の UV 検出器を用いて測定したものを意味し、分子量はポリスチレンを標準品とする値である。分別を行う場合は、ノボラック樹脂を、良溶媒、例えば、メタノールやエタノールのようなアルコール類、アセトンやメチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンのようなケトン類、エチルセロソルブのようなグリコールエーテル類、エチルセロソルブアセテートのようなグリコールエーテルエステル類、テトラヒドロフランのようなエーテル類などに溶解し、この溶液を水中に注いで高分子量分を沈殿させる方法、あるいはこの溶液を、ペンタン、ヘキサン、ヘプタンのような貧溶媒と混合して分液する方法などが採用できる。

【0037】また、感放射線成分としては通常、キノンジアジド化合物、具体的には、フェノール性水酸基を有

する化合物の *o*-キノンジアジドスルホン酸エステルが用いられる。好ましくは、フェノール性水酸基を少なくとも 3 個有するポリヒドロキシ化合物の 1-, 2-ナフトキノンジアジド-5-若しくは-4-スルホン酸エステル又は 1-, 2-ベンゾキノンジアジド-4-スルホン酸エステルである。このような感放射線性キノンジアジド化合物は、それぞれ単独で、又は 2 種類以上組み合わせて用いることができる。

【0038】これらのエステルは、上記のフェノール性水酸基を有する化合物を、適当な溶媒中、トリエチルアミンのような塩基の存在下に、*o*-キノンジアジドスルホン酸ハライドと反応させることにより製造できる。反応後は、適当な後処理を施して、目的物であるキノンジアジドスルホン酸エステルを取り出すことができる。例えば、反応マスを水と混合して目的物を析出させ、濾過、乾燥することにより粉体の形で得る方法や、反応マスを 2-ヘプタノン等のレジスト溶剤を加え、水洗、分液後、蒸留や平衡フラッシュ蒸留により反応溶媒を除去し、レジスト溶剤溶液の形で得る方法などがある。ここでいう平衡フラッシュ蒸留とは、連続蒸留操作の一種であって、液体混合物の一部を蒸発させ、発生した蒸気相と液相とを十分に接触させて、平衡に達したときに気相と液体を分離する蒸留法である。蒸発の効率が非常によく、ほとんど瞬間的に蒸発が起こり、気相と液相はすぐに平衡状態に達するので、気相と液相をすぐに分離しても十分に濃縮されており、加熱時間が短くてすむことから、熱に弱い物質の濃縮に適している。

【0039】本発明では、以上説明したようなアルカリ可溶性樹脂及び感放射線成分に加えて、前記式 (1) で示される多価フェノール化合物及び/又はその多価フェノール化合物を含有するオリゴマーを、低分子量アルカリ可溶成分として配合する。特に、前述したように低分子量分を少なくしたノボラック樹脂をアルカリ可溶性樹脂とし、これに、本発明による低分子量アルカリ可溶成分を添加することで、高い効果が発揮される。また、本発明で特定する低分子量アルカリ可溶成分以外に、分子量 1,000 以下のアルカリ可溶性フェノール系化合物を、追加の低分子量アルカリ可溶成分として併用することもできる。併用されるアルカリ可溶性フェノール系化合物は、分子構造中にフェノール性水酸基を少なくとも 2 個有するのが好ましく、例えば、特開平 2-275955 号公報や特開平 2-2560 号公報、特開平 3-191351 号公報に記載のものなどが挙げられる。また、本発明の必須成分からは除外されている *m*-クレゾールのみをホルムアルデヒドで縮合させた低分子量の化合物又はオリゴマーを、追加の低分子量アルカリ可溶成分とすることももちろん可能である。

【0040】本発明のレジスト組成物においては、レジストのタイプによっても異なるが、一般に、アルカリ可溶成分、すなわち、アルカリ可溶性樹脂及び低分子量ア

10

20

30

40

50

ルカリ可溶成分の合計 100 重量部に対して、感放射線成分が 10～100 重量部程度の範囲で用いられる。感放射線成分の好ましい含有量は、上記アルカリ可溶成分 100 重量部に対して 10～50 重量部程度である。また、低分子量アルカリ可溶成分は、アルカリ可溶性樹脂と当該低分子量アルカリ可溶成分の合計量を基準に、3～40 重量%の範囲で存在させるのが好ましい。さらに、本発明で規定する式 (1) の多価フェノール化合物又はそれを含むオリゴマーは、低分子量アルカリ可溶成分のうちの少なくとも 10 重量%を占めるようにするのが有利である。

【0041】本発明のレジスト組成物は、以上説明したアルカリ可溶性樹脂、感放射線成分及び低分子量アルカリ可溶成分を必須に含有するものであるが、その他必要に応じて、アルカリ可溶性樹脂以外の樹脂や、染料、界面活性剤など、この分野で慣用されている各種の添加物を少量含有することもできる。また、アルカリ分解性の化合物、例えば、特開平 10-213905 号公報で提案されているような、アルカリ現像液の作用により分解して酸を生じる酸発生剤を加えることも有効である。このようなアルカリ分解性の化合物を含有させれば、パターンプロファイルの向上に寄与しうる。

【0042】上記の各成分は、溶剤に溶解してレジスト液とされ、シリコンウェハーなどの基体上に、常法に従ってスピンコーティングなどの方法で塗布される。ここで用いる溶剤は、各成分を溶解し、適当な乾燥速度を有し、溶剤が蒸発した後に均一で平滑な塗膜を与えるものであればよく、この分野で通常用いられているものであることができる。例えば、エチルセロソルブアセテート、メチルセロソルブアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート及びプロピレングリコールモノエチルエーテルアセテートのようなグリコールエーテルエステル類、エチルセロソルブ、メチルセロソルブ、プロピレングリコールモノメチルエーテル及びプロピレングリコールモノエチルエーテルのようなグリコールエーテル類、乳酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミル及びビルビン酸エチルのようなエステル類、アセトン、メチルイソブチルケトン、2-ヘプタノン及びシクロヘキサノンのようなケトン類、γ-ブチロラクトンのような環状エステル類などが挙げられる。これらの溶剤は、それぞれ単独で、又は 2 種類以上組み合わせる用いることができる。

【0043】基体上に塗布され、乾燥されたレジスト膜には、パターンニングのために放射線が照射され、次いで必要によりポストエクスポージャーバークが施された後、アルカリ現像液で現像される。ここで用いるアルカリ現像液は、この分野で知られている各種のアルカリ性水溶液であることができるが、一般的には、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドや (2-ヒドロキシエチル) トリメチルアンモニウムヒドロキシド (通称コリン) の水

溶液が用いられることが多い。

【0044】

【実施例】次に実施例を挙げて、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によってなげら限定されるものではない。例中、含有量ないし使用量を表す%、部及び割合は、特記ないかぎり重量基準である。また重量平均分子量は、ポリスチレンを標準品として GPC により測定した値である。

【0045】参考例 1 (ノボラック樹脂の製造)

還流管、攪拌装置及び温度計を備えた 5 リットル四つ口フラスコに、m-クレゾール含量 61.6% の m-/p-混合クレゾール 702.1 g、p-クレゾール 379.2 g、蔞酸二水和物 25.5 g、90% 酢酸水溶液 337.9 g、メチルイソブチルケトン 1,008 g 及び水 123 g を仕込んで 80℃ まで昇温し、そこに 37% ホルムアルデヒド水溶液 492.9 g を 1 時間かけて滴下した。その後還流温度まで昇温し、その状態で 12 時間保温した。得られた反応液をメチルイソブチルケトンで希釈し、水洗及び脱水を行って、ノボラック樹脂を 40.1% 含むメチルイソブチルケトン溶液を得た。この樹脂溶液 200 g を 5 リットルの底抜きフラスコに仕込み、メチルイソブチルケトン 335 g で希釈し、さらにヘプタン 412 g を仕込んで 60℃ で攪拌し、静置後分液した。下層のノボラック樹脂溶液を 2-ヘプタノンで希釈してから濃縮し、ノボラック樹脂を 36.0% 含む 2-ヘプタノン溶液を得た。このノボラック樹脂を樹脂 A1 とする。この樹脂の重量平均分子量は約 9,800、GPC パターンにおける分子量 1,000 以下の範囲の面積比は約 3.8% であった。

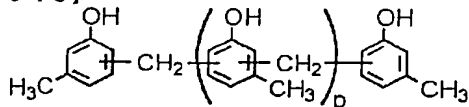
【0046】参考例 2 (別のノボラック樹脂の製造)

還流管、攪拌装置及び温度計を備えた 5 リットル四つ口フラスコに、m-クレゾール含量 61.6% の m-/p-混合クレゾール 1,448.3 g、p-クレゾール 386.2 g、蔞酸二水和物 35.11 g、90% 酢酸水溶液 464.4 g、メチルイソブチルケトン 1,386 g 及び水 169.23 g を仕込んで 80℃ まで昇温し、そこに 37% ホルムアルデヒド水溶液 711.2 g を 1 時間かけて滴下した。その後還流温度まで昇温し、その状態で 12 時間保温した。得られた反応液をメチルイソブチルケトンで希釈し、水洗及び脱水を行ってノボラック樹脂を 43.3% 含むメチルイソブチルケトン溶液を得た。この樹脂溶液 2,487.4 g を底抜き容器に仕込み、メチルイソブチルケトン 6,129.0 g で希釈し、さらにヘプタン 5,572.5 g を仕込んで 60℃ で攪拌し、静置後分液した。下層のノボラック樹脂溶液を 2-ヘプタノンで希釈してから濃縮し、ノボラック樹脂を 33.82% 含む 2-ヘプタノン溶液を得た。このノボラック樹脂を樹脂 A2 とする。この樹脂の重量平均分子量は約 7,900、GPC パターンにおける分子量 1,000 以下の範囲の面積比は約 4.5% であった。

【0047】参考例3 (m-クレゾール/ホルムアルデヒドノボラックオリゴマーの製造)

還流管、攪拌装置及び温度計を備えた3リットルの四つ口フラスコに、m-クレゾール1,081g及び蔞酸二水和物2.52gを仕込んで80℃まで昇温し、そこに37%ホルムアルデヒド水溶液242.2gを1時間かけて滴下した。その後還流温度まで昇温し、その状態で3時間保温した。得られた反応液を200torrの減圧下に110℃まで加熱して濃縮した後、さらに、15torrの減圧下で145℃まで加熱して濃縮した。これを2-ヘプタノンで希釈し、水洗及び濃縮を行って、ノボラックオリゴマーを36.1%含む2-ヘプタノン溶液を得た。このオリゴマーは、下式の構造を有するものであり(ただし、式中のpは、重合度に見合う繰り返し数を意味する)、その重量平均分子量は約510であった。これをオリゴマーBXとする。

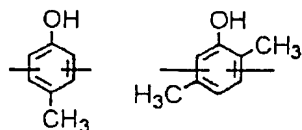
【0048】



【0049】参考例4 (p-クレゾール/2,5-キシレノール/ホルムアルデヒドノボラックオリゴマーの製造)

200mlの四つ口フラスコに、p-クレゾール73.0g、2,5-キシレノール27.26g及び蔞酸二水和物0.227gを仕込み、攪拌しながら60℃まで昇温した。そこに37%ホルムアルデヒド水溶液36.53gを20分かけて滴下し、さらに還流状態まで昇温して4時間保温した。得られた反応液を200torrの減圧下に110℃まで加熱して濃縮した後、さらに、15torrの減圧下で145℃まで加熱して濃縮した。濃縮マスに室温で2-ヘプタノンを120g仕込んで溶解させ、イオン交換水60gで4回洗浄した。水洗後のマスを40torrまで減圧し、80℃まで昇温して脱水した。その結果、ノボラックオリゴマーを58.12%含む2-ヘプタノン溶液を104.11g得た。このオリゴマーは、下式の各単位がメチレンで結合し、末端がp-クレゾール又は2,5-キシレノール単位となったものであり、その重量平均分子量は約750であった。これをオリゴマーB1とする。

【0050】

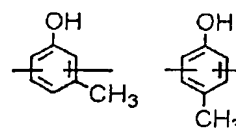


【0051】参考例5 (m-クレゾール/p-クレゾール/ホルムアルデヒドノボラックオリゴマーの製造)

200mlの四つ口フラスコに、m-クレゾール73.0g、

0g、p-クレゾール73.0g及び蔞酸二水和物0.34gを仕込み、攪拌しながら60℃まで昇温した。そこに38%ホルムアルデヒド水溶液32.84gを1時間かけて滴下し、さらに還流状態まで昇温して4.5時間保温した。その後、参考例4と同様に後処理を施して、ノボラックオリゴマーを60.59%含む2-ヘプタノン溶液を92.46g得た。このオリゴマーは、下式の各単位がメチレンで結合し、末端がm-クレゾール又はp-クレゾール単位となったものであり、その重量平均分子量は約680であった。これをオリゴマーB2とする。

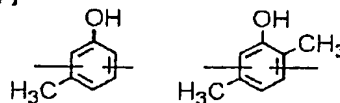
【0052】



【0053】参考例6 (m-クレゾール/2,5-キシレノール/ホルムアルデヒドノボラックオリゴマーの製造)

200mlの四つ口フラスコに、m-クレゾール73.0g、2,5-キシレノール27.26g及び蔞酸二水和物0.227gを仕込み、攪拌しながら60℃まで昇温した。そこに39%ホルムアルデヒド水溶液21.92gを30分かけて滴下し、さらに還流状態まで昇温して4.5時間保温した。その後、参考例4と同様に後処理を施して、ノボラックオリゴマーを57.16%含む2-ヘプタノン溶液を74.80g得た。このオリゴマーは、下式の各単位がメチレンで結合し、末端がm-クレゾール又は2,5-キシレノール単位となったものであり、その重量平均分子量は約490であった。これをオリゴマーB3とする。

【0054】



【0055】実施例1～6及び比較例1

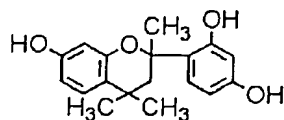
参考例1及び2のようにして得られたノボラック樹脂A1及びA2の各溶液を固形分割5/95又は2.5/97.5で混合して、以下の物性を有する樹脂A11及び樹脂A12の各溶液とした。

【0056】樹脂A11 : A1/A2=5/95、重量平均分子量約7,950、GPCパターンにおける分子量1,000以下の範囲の面積比約4.4%。

樹脂A12 : A1/A2=2.5/97.5、重量平均分子量約7,930、GPCパターンにおける分子量1,000以下の範囲の面積比約4.5%。

【0057】また感放射線成分として、下式

【0058】



【0059】の構造を有する4-(7-ヒドロキシ-2,4,4-トリメチル-2-クロマニル)レゾルシノールと1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸クロリドとの反応モル比1:2.6の縮合物を用いた。

【0060】さらに、低分子量アルカリ可溶成分(1)として、参考例3~6で得た以下に再掲するオリゴマーBX及びB1~B3、並びに以下に示す多核体多価フェノール化合物C1~C3を用いた。

【0061】BX: 参考例3で得られたm-クレゾール/ホルムアルデヒドノボラックオリゴマー(重量平均分子量約510)。

B1: 参考例4で得られたp-クレゾール/2,5-キシレノール/ホルムアルデヒドノボラックオリゴマー(重量平均分子量約750)。

B2: 参考例5で得られたm-クレゾール/p-クレゾール/ホルムアルデヒドノボラックオリゴマー(重量平均分子量約680)。

B3: 参考例6で得られたm-クレゾール/2,5-キシレノール/ホルムアルデヒドノボラックオリゴマー(重量平均分子量約490)。

C1: 前記式(IIa)の構造を有する4,4'-メチレンビス[2-(2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-

ノボラック樹脂(固形分量、種類は表1に記載)

感放射線成分

低分子量アルカリ可溶成分(1)(固形分量、種類は表1に記載)

低分子量アルカリ可溶成分(2)

溶剤: 2-ヘプタノン

乳酸エチル

2-ヘプタノンは樹脂溶液及びオリゴマー溶液からの持ち込み分を含む。

【0067】それぞれの溶液をフッ素樹脂フィルターで濾過してレジスト液を調製し、そのレジスト液を、ヘキサメチルジシラザンで処理したシリコンウェハーにスピコートし、ダイレクトホットプレート上にて90℃で60秒間のブリベークを行って、膜厚1.06 μ mのレジスト膜を形成させた。こうしてレジスト膜が形成されたウェハーに、i線ステッパー[(株)ニコン製の"NSR-2005 i9C"、NA=0.57、 σ =0.60]を用い、露光量を段階的に変化させてラインアンドスペースパターンを露光した。次にホットプレート上にて、110℃、60秒の条件でポストエクスポージャーベークを行った後、2.38

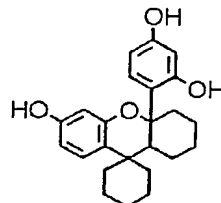
3,6-ジメチルフェノール]。

C2: 前記式(IIIa)の構造を有する2,6-ビス[4-ヒドロキシ-3-(2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-2,5-ジメチルベンジル]-4-メチルフェノール。

C3: 前記式(IIb)の構造を有する4,4'-メチレンビス[2-(4-ヒドロキシベンジル)-3,6-ジメチルフェノール]。

【0062】さらにまた、別の低分子量アルカリ可溶成分(2)として、下式

【0063】



【0064】の構造を有する4-(1',2',3',4',4'a,9'a-ヘキサヒドロ-6'-ヒドロキシスピロ[シクロヘキサン-1,9'-キサンテン]-4'a-イル)レゾルシノールを用いた。

【0065】これらの各成分を、溶剤とともに以下の組成で混合し、溶解した。

【0066】

9.73 部

3.5 部

1.0 部

3.6 部

25.5 部

25.5 部

%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で60秒間のパドル現像を行った。現像後のパターンを走査型電子顕微鏡で観察し、それぞれの実効感度及び解像度を以下のようにして評価し、結果を表1に示した。

【0068】実効感度: 1.00 μ mラインアンドスペースパターンの断面幅が1:1となる露光量で示した。

【0069】解像度: 実効感度の露光量で分離するラインアンドスペースパターンの最小線幅で示した。

【0070】

【表1】

| 例 No. | 樹脂 | 低分子量アルカリ可溶成分(1) | 実効感度 | 解像度 |
|-------|-----|-----------------|---------|---------------|
| 実施例 1 | A11 | C1 0.5部+BX 0.5部 | 65 msec | 0.50 μ m |
| " 2 | A11 | C2 0.5部+BX 0.5部 | 70 msec | 0.475 μ m |
| " 3 | A11 | C3 0.5部+BX 0.5部 | 60 msec | 0.525 μ m |

| 17 | | | | 18 | |
|-----|---|-----|---------|---------|---------------------|
| " | 4 | A12 | B1 1.0部 | 51 msec | 0.55 μm |
| " | 5 | A12 | B2 1.0部 | 48 msec | 0.55 μm |
| " | 6 | A12 | B3 1.0部 | 48 msec | 0.525 μm |
| 比較例 | | A11 | BX 1.0部 | 50 msec | 0.575 μm |

【0071】表1に示したように、実施例のものは、比較例のものに比べて解像度が向上している。

【0072】

【発明の効果】本発明のポジ型レジスト組成物は解像度

に優れており、またプロファイル、感度、耐熱性、焦点深度などのレジスト諸性能のバランスにも優れている。

したがってこの組成物は、半導体集積回路の一層の微細化に有効である。

フロントページの続き

(72)発明者 李 相昊

大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住
友化学工業株式会社内

F ターム(参考) 2H025 AA02 AB16 AC01 AC04 AC05
AC06 AC07 AC08 AD03 BE00
BE01 CB29 CB45 CB52 CB55
CC20
4J002 CC051 CC061 EQ036 EV246
FD206 GP03 GQ05
4J033 CA01 CA02 CA12 CA29 HA02
HA07 HA08 HA12 HB10